

168



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 199 48 548 A 1**

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 L 101/12**  
H 01 M 4/62

21 Aktenzeichen: 199 48 548.8  
22 Anmeldetag: 8. 10. 1999  
43 Offenlegungstag: 26. 10. 2000

DE 199 48 548 A 1

66 Innere Priorität:  
199 17 581. 0 19. 04. 1999

71 Anmelder:  
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung eV, 80636 München, DE

74 Vertreter:  
Leonhard Olgemöller Fricke, 80331 München

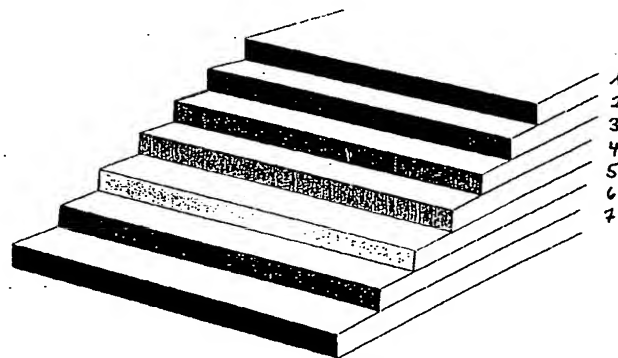
72 Erfinder:  
Birke, Peter, Dr., 25524 Itzehoe, DE; Neumann,  
Gerold, Dr., 25469 Halstenbek, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Pastöse Massen mit nanokristallinen Materialien für elektrochemische Bauelemente und daraus hergestellte Schichten und elektrochemische Bauelemente

57 Die vorliegende Erfindung betrifft eine in elektrochemischen Bauelementen verwendbare, pastöse Masse, umfassend (A) 0-70 Gew.-% einer mindestens ein organisches Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere enthaltenden oder hieraus bestehenden Matrix und (B) 30-100 Gew.-% eines elektrochemisch aktivierbaren, in der Matrix vorzugsweise nicht löslichen, anorganischen Materials in Form einer Festsubstanz und zusätzlich ggf. ein Suspensionsmittel für (B), dadurch gekennzeichnet, daß das elektrochemisch aktivierbare Material zumindest ein nanokristallines Pulver ist, mit der Maßgabe, daß das Material (B) kein als Elektrodenmaterial verwendbares Material ist, wenn (A) nicht vorhanden ist. Diese Masse ist für die Herstellung von selbsttragenden oder auf einem Substrat aufliegenden Schichten geeignet, aus denen bzw. mit denen sich Schichtverbünde mit elektrochemischen Eigenschaften fertigen lassen wie Akkumulatoren, Batterien, Kondensatoren (Supercaps), Solarzellen und elektrochrome Anzeigeelemente. Die Erfindung betrifft auch Verfahren zum Herstellen der Massen, Schichten und Schichtverbünde.



DE 199 48 548 A 1

BEST AVAILABLE COPY

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Materialien mit elektrochemischen Eigenschaften, und zwar insbesondere pastöse Massen, aus diesen Massen herstellbare selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende Schichten und daraus hergestellte Schichtverbünde, die als Batterien, Akkumulatoren, Kondensatoren (Supercaps), Solarzellen, elektrochrome Anzeigeelemente oder dergleichen verwendbar sind. Insbesondere betrifft die Erfindung wiederaufladbare elektrochemische Zellen auf Festkörperbasis.

Seit Beginn der siebziger Jahre hat man versucht, elektrochemische Bauelemente wie Akkumulatoren oder dergleichen in Form dünner Schichten zu erzeugen. Das Ziel ist es, Folienverbünde zu erhalten, die einerseits so flexibel sind, daß man sie beispielsweise aufrollen oder einer anderen gewünschten Form anpassen kann, und die andererseits durch eine extrem hohe Kontaktfläche zwischen den einzelnen elektrochemischen Bestandteilen wie Elektroden und Elektrolyten, bezogen auf das eingesetzte Volumen an elektrochemisch aktivem Material, besonders günstige Lade- und Entladeeigenschaften aufweisen.

Um derartige Elektrodenmaterialien herzustellen, ist man bisher von festem oder zähflüssigem Teflon ausgegangen, welches mit einem gewissen Prozentsatz Kohlenstoff und dem eigentlichen Elektrodenmaterial gemischt und dann auf geeignete Ableitelektroden gepreßt oder aufgespritzt wurde. Dabei entstehen jedoch Schichten ungenügender Flexibilität. Des weiteren wurde vorgeschlagen, Elektrodenmaterial herzustellen, die mit PVC und Tetrahydrofuran oder einem anderen in einem Lösungsmittel gelösten Polymer hergestellt wurden, aus dem das Lösungsmittel anschließend ausgetrieben wurde. Allerdings ist die Leitfähigkeit der hergestellten Produkte ungünstig.

Besondere Probleme bereitet die Herstellung einer Schicht, die in einem entsprechenden elektrochemischen Verbund als Elektrolyt fungieren kann. Die US 5 456 000 beschreibt wiederaufladbare Batteriezellen, die durch Laminierung von Elektroden- und Elektrolytzellen erzeugt werden. Als positive Elektrode wird ein Film oder eine Membran eingesetzt, die getrennt aus  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Pulver in einer Matrix-Lösung aus einem Copolymeren hergestellt und anschließend getrocknet wurde. Die negative Elektrode besteht aus einer getrockneten Beschichtung einer pulverisierten Kohlenstoff-Dispersion in einer Matrix-Lösung eines Copolymeren. Zwischen den Elektrodenmaterialien wird eine Elektrolyt/Separatormembran angeordnet. Hierfür wird ein Poly(vinylidenfluorid)-Hexafluorpropylen-Copolymeres mit einem organischen Plastifizierer wie Propylencarbonat oder Ethylencarbonat umgesetzt. Aus diesen Bestandteilen wird ein Film erzeugt, und anschließend wird der Plastifizierer aus der Schicht herausgelöst. In diesem "inaktiven" Zustand wird die Batteriezelle gehalten, bis sie ihrer Benutzung zugeführt werden soll. Um sie zu aktivieren, wird sie in eine geeignete Elektrolytlösung eingetaucht, wobei sich die durch das Austreiben des Plastifiziermittels gebildeten Kavitäten mit dem flüssigen Elektrolyten füllen. Anschließend ist die Batterie gebrauchsfertig.

Nachteilig an einem derartigen Konstrukt ist es, daß die Batterie nicht länger in aufgeladenem Zustand aufbewahrt werden kann, da an den Grenzflächen Korrosion auftritt (siehe mündliche Mitteilung A. Blyr et al., 4<sup>th</sup> Euroconference on Solid State Ionics, Connemara, Irland, September 1997, zur Veröffentlichung vorgesehen). Der Einsatz eines Flüssigelektrolyten bringt also Stabilitätsprobleme an den Phasengrenzen im Schichtverbund mit sich. Ein weiterer Nachteil ist es, daß die entsprechende Batterie in einer auslaufsicheren Gehäusung angeordnet werden muß.

Es ist auch bereits versucht worden, Elektrolyte in fester Form zu verwenden. Hierfür wurde vorgeschlagen, ionenleitende organische polymere Materialien (sog. echte Polymerelektrolyte) zu verwenden. So beschreibt das US Patent 5 009 970 den Einsatz eines gelförmigen Produktes, das durch Umsetzung eines festen Polyethylenoxid-Polymers mit Lithiumperchlorat und anschließendes Bestrahlen erhalten wurde. Das US Patent 5 041 346 beschreibt eine oxymethylenvernetzte Variante dieser Polymerelektrolyten, in der zusätzlich ein Weichmacher enthalten ist, der vorzugsweise ionensolvatisierende Eigenschaften aufweist, z. B. ein dipolares aprotisches Solvens wie *g*-Butyrolacton sein kann. Allerdings ist berichtet worden, daß die Ionenleitfähigkeit im Vergleich zu reinem festen Lithiumsalz zwar drastisch erhöht ist, für den Einsatz als Elektrolytschicht in elektrochemischen Bauelementen jedoch nicht ausreicht.

Ein weiterer Versuch betraf ähnliche Polymerelektrolyte. Hierfür wurden Poly(vinylfluorid)-Polymere und verwandte Fluorkohlenstoff-Copolymeren mit Trifluorethylen oder Tetrafluorethylen eingesetzt. In diese Polymere wurden Lithiumsalze und zusätzlich organische Solventien eingearbeitet, die sowohl mit den Polymeren als auch mit den Salz-Bestandteilen kompatibel waren (Tsuchida et al., *Elektrochimica Acta*, Band 28, 1983, Seiten 591 ff und Seiten 833 ff). Allerdings erhielt man hierbei eine brauchbare Ionenleitfähigkeit von mehr als etwa  $10^{-5}$  S/cm nur bei erhöhten Temperaturen, da, wie die Autoren selbst berichten, diese Mischung nicht homogen blieb, sondern Salz- und Polymerkristallite ausbildete. Forschungen in diese Richtung wurden daher später als nicht erfolgsversprechend eingestuft (siehe US 5 456 000, Spalte 2, Zeilen 31 bis 33).

In der am 28. August 1998 hinterlegten deutschen Patentanmeldung 198 39 217.6 werden pastöse Massen offenbart, die sich für elektrochemische Bauelemente der eingangs erwähnten Art eignen. Die Massen umfassen eine heterogene Mischung aus (A) einer mindestens ein organisches Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere enthalten oder hieraus bestehenden Matrix und (B) einem elektrochemisch aktivierbaren, in der Matrix nicht löslichen, anorganischen Material in Form einer Festsubstanz, wobei entweder (a) die Masse aus mindestens etwa 60 Vol.-% (B) besteht und, sofern (B) ein Elektrodenmaterial ist, (B) ohne Zuhilfenahme eines Lösungs- oder Quellmittels für das organische Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere in die Matrix (A) eingearbeitet wurde, oder (b) die Masse aus mindestens etwa 60 Vol.-% (B) besteht und, sofern (B) ein Elektrodenmaterial ist, herstellbar ist, indem (B) in eine Matrix (A) eingearbeitet wurde, die weiterhin einen Plastifizierer für das organische Polymer enthält, und dieser Plastifizierer anschließend durch ein geeignetes Lösungsmittel entfernt wurde, und/oder (c) die Mischung zusätzlich (C) einen festen, von (B) verschiedenen Ionen- Elektronen und/oder gemischten Leiter enthält, der zumindest an den Korngrenzen zwischen (A) und (B) als dünne Schicht vorhanden ist. Aus diesen Massen lassen sich selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende Schichten herstellen. Aus einer geeigneten Abfolge dieser Schichten oder mindestens einer solchen Schicht in Verbindung mit anderen geeigneten Schichten lassen sich Schichtverbünde mit elektrochemischen Eigenschaften bzw. elektrochemische Zellen herstellen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Massen für die Herstellung elektrochemischer Bauelemente in Form von dünnen Schichtverbünden, die die genannten nachteiligen Eigenschaften nicht aufweisen. Insbesondere sollen die erfindungsgemäßen Massen bei der Verarbeitung zu Schichten bzw. Schichtverbünden mit elektrochemischen Eigenschaften Produkte wie wiederaufladbare

Batterien (Akkumulatoren), elektrochrome Bauelemente oder dergleichen liefern, die eine hohe Flexibilität und sehr gute Elektronen- und Ionenleitungseigenschaften aufweisen und die darüber hinaus nicht auslaufen können und daher nicht notwendigerweise in Gehäusen, insbesondere in dichtenden Gehäusen, angeordnet werden müssen.

Erfindungsgemäß werden in elektronischen Bauelementen verwendbare, pastöse Massen bereitgestellt, die (A) 0-70 Gew.-% einer mindestens ein organisches Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere enthaltenden oder hieraus bestehenden Matrix und (B) 30-100 Gew.-% eines elektrochemisch aktivierbaren, in der Matrix nicht löslichen, anorganischen Materials in Form einer Festsubstanz enthalten. Zumindest dann, wenn die Komponente (A) nicht vorhanden ist, enthält die erfindungsgemäße Masse weiterhin ein Suspensionsmittel.

Der Ausdruck "in elektrochemischen Bauelementen verwendbar" impliziert dabei, daß das elektrochemisch aktivierbare anorganische Material in Form einer Festsubstanz ein ionenleitendes und/oder elektronenleitendes Material sein muß, das sich als Elektrodenmaterial oder Festelektrolyt eignet.

Damit zwischen den einzelnen Körnern der in die Matrix (A) eingebetteten elektrochemisch aktivierbaren Festsubstanz (B) ein verbesserter elektrischer Kontakt gewährleistet ist, ist erfindungsgemäß eine weitere Bedingung zu erfüllen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die im Stand der Technik beschriebenen schlechten Leitfähigkeiten überwunden werden können, wenn bestimmte Kriterien eingehalten werden. Beispiele hierfür nennt die DE 98 39 217.6. Erfindungsgemäß wurde nun festgestellt, daß die Eigenschaften derartiger Massen bzw. der daraus hergestellten elektrochemischen Bauelemente weiter verbessert werden können, wenn das elektrochemisch aktivierbare, in der Matrix nicht lösliche, anorganische Material (B) zumindest teilweise in Form eines nanokristallinen Pulvers vorliegt. Unter nanokristallinen Materialien sollen dabei Materialien verstanden werden, deren Korngrößen unterhalb von 10 µm, bevorzugt im Bereich von 1 µm, stärker bevorzugt im Bereich von 1-100 nm liegen. Man kann diese Pulver auch als röntgenamorphe Materialien bezeichnen.

Auf die Vorteile des Einsatzes von nanokristallinem Titandioxid in einer Elektrode ist bereits im US-Patent 55 69 561 hingewiesen worden. In diesem Patent ist die Erhöhung der Kapazität sowie die Schnelladefähigkeit von primären und sekundären Lithiumsystemen als Folge der Sinterung von nanokristallinem Elektrodenmaterial, das in einer kolloidalen Suspension als Precursor vorliegt, beschrieben. Diese Elektrode ist für ein System mit flüssigkeitsbasiertem Elektrolyten vorgesehen. In einer anderen Veröffentlichung (Journal of Physical Chemistry, Vol. 102, 22, 1998) ist der Einsatz von nanokristallinem Kohlenstoff in der negativen Elektrode in seinen Vorteilen beschrieben worden.

Besonders bevorzugt werden die vorliegenden pastösen Massen mit nanokristallinem Festelektrolyten hergestellt und als Festkörperionenleiter in elektrochemischen Schichtsystemen der eingangs erwähnten Art verwendet, wobei als positive und/oder negative Elektrode ebenfalls Schichten dienen können, deren elektrochemisch aktivierbares Material zumindest teilweise aus nanokristallinem Pulver besteht.

Die grundsätzlichen Vorteile von Festelektrolytsystemen sowie deren vorteilhafte Verarbeitung in Lithiumzellen sind in der genannten DE 198 39 217.6 beschrieben und werden vorliegend weiter unten ausführlicher erläutert.

In der bereits erwähnten DE 198 39 217.6 wird eine Ausgestaltung beschrieben, in der der Leitungsmechanismus der

Lithiumionen in den Elektrolytmaterialien auf der Verwendung zweier verschiedener Elektrolyte basiert, von denen der eine in einem Lösemittel löslich, der andere aber unlöslich ist. Nach dem Austrocknen des Lösemittels übernehmen die Körner des unlöslichen Elektrolyten die Bulkleitfähigkeit der Lithiumionen, während der lösliche Elektrolyt durch die Abscheidung an allen Korngrenzen die Leitung über die Korngrenzen hinweg übernimmt. Die Bewegung der Lithiumionen erfolgt über Platzwechselvorgänge im Gitter der beiden Elektrolytkomponenten.

Erfindungsgemäß ist nun festgestellt worden, daß die erstrebte Leitfähigkeit statt dessen auch dadurch zu erreichen und noch weiter zu verbessern ist, daß das Material (B) (also der Elektrolyt) zumindest teilweise in Form eines nanokristallinen Pulvers vorliegt. Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung betrifft daher Massen und Schichten, die Elektrolytmaterialien enthalten.

Der Einsatz nanokristalliner Materialien, die sich als Festelektrolyte eignen, besitzt eine Reihe von Vorteilen. So ist festzuhalten, daß die ionische Leitfähigkeit von Festelektrolyten über Platzwechselvorgänge im Gitter erfolgt. Die Anzahl der vorhandenen Gitterplätze im thermodynamischen Gleichgewicht bestimmt somit entscheidend den Diffusionskoeffizienten. Je höher die Zahl der unbesetzten Gitterplätze ist, desto höher ist der Diffusionskoeffizient und desto geringer ist der ionische Widerstand des Elektrolyten. Die Schaffung zusätzlicher innerer Oberflächen in der Elektrolytschicht über nanokristalline Körner erhöht die Anzahl der Fehlstellen zur Verbesserung der ionischen Leitfähigkeit über die im Festkörper vorliegende Konzentration hinaus. Eine Oberfläche enthält von sich aus eine gegenüber dem Innern eines Festkörpers hinaus erhöhte Konzentration von Fehlstellen. Dies äußert sich in dem in der einschlägigen Fachliteratur bekannten Effekt, daß die Oberflächendiffusion um mehrere Größenordnungen schneller verläuft als die Festkörperdiffusion. Die Erfindung bewirkt also unter anderem, daß die Ionenbeweglichkeit aufgrund der Schaffung großer innerer Oberflächen infolge des Fehlstellendiffusionsmechanismus sehr hoch ist.

Die Elektrodenmaterialien in Akkumulatoren sind gemischte Leiter, d. h. sie müssen sowohl ionische als auch elektronische Leitfähigkeit aufweisen. Der Aufbau von Elektroden unter teilweisem Zusatz nanokristalliner Materialien hat kosten- und fertigungstechnische Vorteile gegenüber einem Aufbau vollständig auf der Basis nanokristalliner Materialien. Das nanokristalline Material übernimmt dabei den Transport der Ionen bzw. Elektronen zwischen den normalkristallinen Körnern und wirkt gleichzeitig als Haftverbesserer zwischen den Körnern.

Eine geeignete Volumenmischung aus nanokristallinem Elektroden- bzw. Elektrolytmaterial mit normalkristallinem Material führt zu einer optimierten Verteilung im Bezug auf die Volumenfüllung mit Vorteilen für die volumetrische Energiedichte sowie einer optimalen Ausgestaltung von Elektronen- und Ionenleitungspfaden. So ist es in den meisten Fällen wünschenswert, daß mindestens 30 Gew.-% des elektrochemisch aktivierbaren Materials (B) in nanokristalliner Form vorliegt. Bevorzugt beträgt dieser Anteil mindestens 50 Gew.-%. In manchen Ausgestaltungen kann dieser Anteil noch höher liegen, z. B. bei 70 Gew.-% und mehr.

Überraschenderweise hat sich weiterhin herausgestellt, daß der Einsatz nanokristalliner Materialien wie vorstehend beschrieben die Einarbeitung der übrigen Bestandteile in die pastöse Masse unkritisch macht. So konnte festgestellt werden, daß das nanokristalline Material aufgrund starker Kohäsions- bzw. Adhäsionseigenschaften den pastösen Massen ein hohes Maß an Geschmeidigkeit und Bindefähigkeit verleiht. Dies hat zur Folge, daß je nach vorgesehenem Anteil

an nanokristallinem Material der Anteil an der Matrix (A), die mindestens ein organisches Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere enthält oder daraus besteht, in nur sehr kleinen Mengen eingearbeitet sein muß. Im Extremfall, z. B. dann, wenn das elektrochemisch aktivierbare Material (B) zum größten Teil oder sogar ganz aus nanokristallinem Pulver besteht (was in manchem Fällen vorteilhaft sein kann), kann der Anteil der Matrix (A) an der Summe von (A) + (B) auf unter 10 Vol.-%, bevorzugt auf unter 5 Vol.-%, stärker bevorzugt unter 2 Vol.-% sinken. Daraus resultiert eine Erhöhung der Energiedichte. Im Extremfall kann auf die Matrix (A) völlig verzichtet werden, ohne daß die Masse ihre pastöse Konsistenz verliert bzw. daß nennenswerte Einbußen der mechanischen Flexibilität der daraus hergestellten Elektroden- bzw. Elektrolytschichten ("Tapes") auftreten. Ein Beispiel ist die nachgewiesene Klebwirkung von  $\text{Li}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ . Insbesondere bei Elektrolyten kann dieser Effekt über glasartige Ausgangssubstanzen erreicht werden, die nach der Zerkleinerung etwa in einer geeigneten Pulvermühle auf Partikelgrößen deutlich unter 1 µm eine enorme Klebwirkung aufweisen.

In den übrigen Fällen wird empfohlen, daß der Anteil an Matrix (A) nicht mehr als 50 Vol.-%, bevorzugt nicht mehr als 35 Vol.-% stärker bevorzugt nicht mehr als etwa 30 Vol.-% und besonders bevorzugt nicht mehr als etwa 20 Vol.-% beträgt.

Weiterhin ist anzumerken, daß die Komponente (B) nicht ausschließlich aus dem nanokristallinen Material bestehen muß, wie bereits vorstehend erwähnt wurde. Auch kann das nanokristalline Material sich chemisch von der nicht nanokristallin vorliegenden Komponente (B) unterscheiden, muß es aber nicht.

Nanopartikelgroße Körner lassen sich durch Fällungsreaktionen wie Co-Präzipitation herstellen. Ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen elektrochemisch aktiver Schichten unter Einbeziehung normalkristalliner und nanokristalliner Materialien besteht darin, das Standardelektrodenmaterial mit einer Fällungsflüssigkeit zu vermengen. Nach Durchführung der Fällungsreaktion und Ausfiltern bzw. Sedimentation des Feststoffes aus der Flüssigkeit entsteht ein Gemenge aus nanokristallinem Material und Standardmaterial. Dieses Gemenge ist auch deshalb besonders vorteilhaft, weil das nanokristalline Material die Hohlräume zwischen dem normalkristallinen Material füllt und somit die Dichte und damit den Zusammenhalt der Schicht und die entsprechenden elektrochemischen Eigenschaften erhöht.

Eine weitere Verbesserung des elektrischen Kontaktes zwischen den Körnern der Festsubstanz (B) kann gegebenenfalls zusätzlich auch dadurch erreicht werden, daß ein weiterer Ionen- und/oder Elektronenleiter (oder ein homogener, gemischter Leiter, je nach benötigter Art der Leitfähigkeit) (C) eingesetzt wird, der im Lösungs-/Quellmittel oder Plastifizierer für die Matrix (A) löslich ist und sich bei der Herstellung der Paste durch Abdampfen oder Austreiben des Lösungs-/Quellmittels oder durch Herauslösen des Plastifizierers zumindest an den Korngrenzen zwischen (A) und (B) als dünne Schicht absetzt.

Außer in dem bereits erwähnten Fall, daß die pastöse Masse 100% nanokristalline Festsubstanz (B) enthält, erhält sie ihre pastöse Konsistenz durch die Verwendung einer geeigneten Matrix (A). Der Ausdruck "pastös" soll dabei bedeuten, daß die Masse nach ihrer Herstellung mit Hilfe von gängigen Pastenauftragsverfahren verarbeitbar ist, beispielsweise aufgestrichen, aufgespachtelt, aufgerakelt oder mit diversen Druckverfahren auf einem Untergrund aufgebracht werden kann. Je nach Bedarf kann sie dabei relativ dünnflüssig bis sehr zäh gehalten werden.

Für die Matrix (A) kann eine Vielzahl von Materialien

verwendet werden. Dabei kann man mit lösungsmittelfreien oder lösungsmittelhaltigen Systemen arbeiten. Als lösungsmittelfreie Systeme eignen sich beispielsweise vernetzbare, flüssige oder pastöse Harzsysteme. Beispiele hierfür sind Harze aus vernetzbaren Additionspolymeren oder Kondensationsharzen. So können beispielsweise Vorkondensate von Phenoplasten (Novolake) oder Aminoplasten eingesetzt werden, die nach Ausformen der pastösen Masse zur Schicht eines elektrochemischen Schichtverbundes endvernetzt werden. Weitere Beispiele sind ungesättigte, beispielsweise durch Pfropf-Copolymerisation mit Styrol vernetzbare Polyester, durch bifunktionelle Reaktionspartner härtbare Epoxiharze (Beispiel: Bisphenol-A-Epoxiharz, kalt gehärtet mit Polyamid), vernetzbare Polycarbonate wie durch ein Polyol vernetzbares Polyisocyanurat, oder binäres Polymethylmethacrylat, das ebenfalls mit Styrol polymerisiert werden kann. Die pastöse Masse wird dabei jeweils aus dem mehr oder weniger zähflüssigen Vorkondensat bzw. unvernetzten Polymer als Matrix (A) oder unter Verwendung wesentlicher Bestandteile davon, zusammen mit der Komponente (B), gebildet.

Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von Polymeren oder Polymer-Vorstufen zusammen mit einem Lösungs- oder Quellmittel für das organische Polymer. Im Prinzip besteht hier keine Beschränkung bezüglich der einsetzbaren synthetischen oder natürlichen Polymere. Nicht nur Polymere mit Kohlenstoff-Hauptkette sind möglich, sondern auch Polymere mit Heteroionen in der Hauptkette wie Polyamide, Polyester, Proteine oder Polysaccharide. Die Polymere können Homo- oder Copolymere sein; die Copolymere können statistische Copolymere, Pfropfcopolymere, Blockcopolymere oder Polyblendes sein; eine Beschränkung ist hier nicht gegeben. Als Polymere mit reiner Kohlenstoff-Hauptkette sind beispielsweise natürliche oder synthetische Kautschuke verwendbar. Besonders bevorzugt sind fluorierte Kohlenwasserstoff-Polymere wie Teflon, Polyvinylidenfluorid (auf PVDF) oder Polyvinylchlorid, da hiermit bei den aus der pastösen Masse gebildeten Folien oder Schichten besonders gute wasserabweisende Eigenschaften erzielt werden können. Dies verleiht den damit erzeugten elektrochemischen Bauelementen eine besonders gute Langzeitstabilität. Weitere Beispiele sind Polystyrol oder Polyurethan. Als Beispiele für Copolymeren seien Copolymere von Teflon und amorphem Fluorpolymer sowie Polyvinylidenfluorid/Hexafluorpropylen (im Handel als Kynarflex erhältlich) genannt. Als Beispiele für Polymere mit Heteroatomen in der Hauptkette seien Polyamide vom Diamin-Dicarbonsäure-Typ oder vom Aminosäure-Typ, Polycarbonate, Polyacetale, Polyether und Acrylharze genannt. Weitere Materialien umfassen natürliche und synthetische Polysaccharide (Homo- und Heteroglykane), Proteoglykane, beispielsweise Stärke, Cellulose, Methylcellulose. Auch Substanzen wie Chondroitinsulfat, Hyaluronsäure, Chitin, natürliche oder synthetische Wachse und viele andere Substanzen können eingesetzt werden. Zusätzlich können auch die vorgenannten Harze (Präkondensate) in Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln verwendet werden.

Lösungs- bzw. Quellmittel für die vorgenannten Polymere sind dem Fachmann bekannt.

Unabhängig davon, ob die Matrix (A) ein Lösungs- oder Quellmittel enthält oder nicht, kann ein Plastifiziermittel (auch Weichmacher) für das bzw. die eingesetzten Polymere vorhanden sein. Unter "Plastifizierer" oder "Weichmacher" sollen hier Substanzen verstanden werden, deren Moleküle durch Nebenvalenzen (Van-der-Waals-Kräfte) an die Kunststoffmoleküle gebunden werden. Sie verringern dadurch die Wechselwirkungskräfte zwischen den Makromolekülen und setzen damit die Erweichungstemperatur und die Sprödig-

keit und Härte der Kunststoffe herab. Dies unterscheidet sie von Quell- und Lösungsmitteln. Aufgrund ihrer höheren Flüchtigkeit lassen sie sich üblicherweise auch nicht durch Abdampfen aus dem Kunststoff entfernen, sondern müssen ggf. durch ein entsprechendes Lösungsmittel herausgelöst werden. Das Einarbeiten eines Plastifizierers bewirkt eine hohe mechanische Flexibilität der aus der pastösen Masse erzeugbaren Schicht.

Der Fachmann kennt geeignete Weichmacher für die jeweiligen Kunststoffgruppen. Sie müssen mit dem Kunststoff, in den sie eingearbeitet werden sollen, gut verträglich sein. Gängige Weichmacher sind hochsiedende Ester der Phthalsäure oder der Phosphorsäure, beispielsweise Dibutylphthalat oder Diäthylphthalat. Weiterhin eignen sich beispielsweise Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Dimethoxyethan, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Butyrolacton, Ethylmethylsulfon, Polyethylenglykol, Tetraglyme, 1,3-Dioxolan oder S,S-Dialkyldithiocarbonat.

Wird als Matrix eine Kombination aus Kunststoff und Plastifizierer verwendet, so kann der Plastifizierer anschließend mit einem geeigneten Lösungsmittel wieder aus der pastösen Masse herausgelöst werden. Die dabei entstehenden Kavitäten werden beim anschließenden Überführen der Masse in eine elektrochemisch aktive oder aktivierbare Schicht durch dabei erfolgende Press- und Laminationsvorgänge zum Zusammenfügen der verschiedenen Schichten geschlossen. Hierdurch wird die elektrochemische Stabilität des geladenen Akkumulators verbessert. Erstrebenswert ist bei Einsatz eines Festelektrolyten in der beschriebenen Kunststoffmatrix eine ionische Leitfähigkeit von mindestens  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ .

Anstelle des späteren Verpressens der Kavitäten können diese auch nach dem Herauslösen des Plastifizierers mit einem zweiten festen Elektrolyt- oder Elektrodenmaterial aufgefüllt werden.

Zur Herstellung der Paste können die beschriebenen Polymere oder Polymervorstufen zusammen mit dem Lösungs- oder Quellmittel, dem nicht nanokristallinen Anteil an Komponente (B) und dem nanokristallinen Pulver zusammengegeben und in geeigneter Weise innig vermischt werden. Wenn das Lösungs- oder Quellmittel anschließend wieder entfernt wird, kann sich nunmehr die nanokristalline Komponente an der Kornoberfläche des nicht nanokristallinen Elektrolyten absetzen und so den Kontakt zwischen den Körnern des nicht nanokristallinen Elektrolyten entscheidend verbessern. Der besondere Vorteil gegenüber der in der DE 198 39 217.6 beschriebenen Variante ergibt sich nun daraus, daß der nanokristalline Elektrolyt im Lösemittel zum Ansetzen der Paste nicht mehr löslich sein muß. Damit können nanokristalline, unlösliche Festelektrolyten zum Einsatz kommen, wie sie bereits für den nichtkristallinen Elektrolyten gewählt werden können. Die Klasse der unlöslichen Festelektrolyte zeichnet sich dadurch aus, daß sie eine höhere Ionenleitfähigkeit aufweist als die Klasse der löslichen Elektrolyte. Damit führt der Einsatz unlöslicher, nanokristalliner Festelektrolyte zur Verbesserung des Korngrenzenkontaktes mittels eines sehr gut leitenden zweiten Festelektrolyten mit der Folge eines reduzierten ionischen Widerstandes des Elektrolyten, wie er in sehr vielen Anwendungen erwünscht ist.

Die vorliegenden, erfindungsgemäßen pastösen Massen und daraus hergestellten Schichten eignen sich, wie bereits erwähnt, für eine Vielzahl elektrochemischer Bauelemente, z. B. Akkumulatoren, Batterien, Supercaps oder elektrochrome Anzeigeelemente. Der Fachmann kann hierfür dieselben Festsubstanzen (B) auswählen, die er für klassische elektrochemische Bauelemente, d. h. solche ohne den Zusatz von Kunststoffen, verwenden würde.

Beispielhaft seien nachstehend mögliche Festsubstanzen (B) für einen Akkumulator in Lithiumtechnologie genannt:

untere Ableitelektrode: Al, Cu, Pt, Au, C

5 positive Elektrode:  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_x\text{NiVO}_4$ ,  $\text{Li}_x[\text{Mn}]_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$   
Elektrolyt (hier Festkörper):  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{LiTaO}_3 \cdot \text{SrTiO}_3$ ,  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot x\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{LiX} + \text{ROH}$  mit  $x = 0-0,3$  und  $X = \text{Cl, Br, I}$  (1, 2 oder 4 ROH pro LiX).

10 Negative Elektrode: Li,  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_x\text{MoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{WO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{C}_{12}$ ,  $\text{Li}_x\text{C}_6$ , Lithiumlegierungen

obere Ableitelektrode: Al, Cu, Mo, W, Ti, V, Cr, Ni

15 Die vorliegende Erfindung ist aber selbstverständlich nicht auf Akkumulatoren in Lithiumtechnologie beschränkt, sondern umfaßt, wie bereits oben erwähnt, alle diejenigen Systeme, die sich auch "konventioneller" Technik, d. h. ohne Einarbeiten einer organischen Polymermatrix, herstellen lassen.

Der Einsatz nanokristalliner Materialien in Elektroden und Elektrolyten bietet somit insbesondere in einem Schichtverbund mit Akkumulatoreigenschaften die Option einer erheblich verbesserten Kinetik. Dies basiert darauf, daß die Körnchengröße die bestimmende Weglänge für die Diffusion ist, nicht die Schichtdicke. Dies wirkt sich in vorteilhafter Weise auf eine Reduktion des Innenwiderstandes aus, was wiederum z. B. die Schnelllade- und Entladefähigkeit erlaubt. Die Verarbeitung von Festelektrolyten und Elektrodenmaterialien, wie sie in Lithiumsystemen zum Einsatz kommen, in zumindest teilweise nanokristalliner Form zieht somit signifikant verbesserte elektrische Eigenschaften nach sich. So verbessert der Körnchenkontakt die elektronischen Eigenschaften.

35 Nachstehend sollen einige spezielle Ausgestaltungen der pastösen Massen beschrieben werden, die sich für spezielle Bauelemente oder Bauelement-Bestandteile eignen. Soweit die darin eingesetzten elektrochemisch aktivierbaren Bestandteile noch nicht Stand der Technik sind, sollte klar sein, daß diese Substanzen auch in "Bulk-Form", d. h. ohne Polymermatrix bzw. ohne nanokristalline Bestandteile, in entsprechenden elektrochemischen Bauelementen eingesetzt werden können.

Durch geeignete Wahl der elektrochemisch aktiven Substanzen lassen sich elektrochemische Bauelemente, beispielsweise Akkumulatoren herstellen, die in den Lade-/Entladekurven Charakteristika aufweisen, mittels derer eine gezielte Kontrolle von Be- und Entladezustand des Akkumulators möglich ist. So können als elektrochemisch aktivierbare Festsubstanz (B) für die positive oder die negative Elektrode Mischungen zweier der voranstehend erwähnten Elektrodenmaterialien oder entsprechender anderer Elektrodenmaterialien eingesetzt werden, die unterschiedliche Oxidations-/Reduktionsstufen besitzen. Eine der beiden Substanzen kann alternativ durch Kohlenstoff ersetzt sein. Dies führt zu charakteristischen Verläufen der Be- und Entladekurven, die eine vorteilhafte Detektion des Be- bzw. Entladezustandes eines unter Verwendung solcher Massen hergestellten Akkumulators ermöglichen. Die Kurven weisen dabei zwei verschiedene Plateaus auf. Wird das dem Entladezustand nähere Plateau erreicht, kann dieser Zustand dem Benutzer angezeigt werden, so daß er weiß, daß er bald eine Wiederaufladung vornehmen muß, und vice versa.

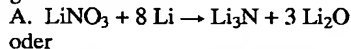
Wird in eine für eine negative Elektrode vorgesehene pastöse Masse Kohlenstoff und ein mit Lithium legierbares Element eingearbeitet, so verleiht dies der daraus herstellbaren Elektrode (mit Eigenschaften einer Legierungs- und einer Interkalationselektrode) eine besonders hohe Kapazität

bei verbesserter elektrochemischer Stabilität. Außerdem ist die Volumenausdehnung geringer als bei einer reinen Interkalationselektrode.

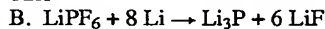
Graphit oder amorpher Kohlenstoff (Ruß) bzw. eine Mischung aus beidem kann des weiteren mit Elektrodenmaterial für eine positive oder negative Elektrode in die pastöse Masse eingearbeitet werden. Insbesondere sind hier Gewichtsanteile von 20 bis 80 Gewichts-% amorphem Kohlenstoff, bezogen auf die elektrochemisch aktivierbare Komponente, vorteilhaft. Ist die Masse für eine positive Elektrode vorgesehen, so ist als vorteilhafte Eigenschaft die Schmierwirkung des Kohlenstoffs zu erwähnen, die die mechanische Flexibilität einer aus der pastösen Masse erzeugten Schicht verbessert. Ist die Masse für eine negative Elektrode vorgesehen, so wird zusätzlich die elektrochemische Stabilität und die elektronische Leitfähigkeit verbessert, wie bereits voranstehend beschrieben.

Die erfindungsgemäße pastöse Masse kann auch für andere Elektroden als Interkalationselektroden verwendet werden. Bei einer Reihe von Elektrodenmaterialien sowohl auf der negativen Seite als auch auf der positiven Seite eines Akkumulators können gezielt Reaktionen herbeigeführt werden, die an der Kornoberfläche zu einer Zersetzung führen. Dabei entsteht ein neuer Elektrolyt oder eine zweite Verbindung, die ebenfalls die Eigenschaften eines Elektrodenmaterials so wie das Ausgangsmaterial aufweist. Falls die Oberfläche der Körner des derart umgewandelten Materials vollständig z. B. in einen Elektrolyten umgewandelt wurde, ist die für die Funktion als Elektrode notwendige elektronische Leitfähigkeit unterbunden. Um eine derartige Passivierung durch Ausbildung geschlossener Schichten zu verhindern, kann vor der Umwandlungsreaktion nanokristalliner Kohlenstoff beigemischt werden, der trotz einer teilweisen Passivierung der Oberfläche noch eine ausreichende Zahl elektrischer Kontakte bereitstellt. Beispiele für die genannten Umwandlungsreaktionen seien die folgenden:

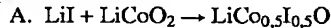
#### I. negative Elektrode



oder



#### II. positive Elektrode



Ein weiteres Beispiel hierfür ist der Einsatz von Metallpulver, insbesondere mit speziell angepaßten Oberflächen wie Metallflakes (z. B. Nickel-Flakes oder Kupfer-Flakes), in Kombination mit einem Alkali- oder Erdalkalisalz als elektrochemisch aktivierbare Festsubstanz (B). Eine hiermit erzeugte pastöse Masse kann für die Herstellung von Zersetzungselektroden dienen. Damit entfällt die für Interkalationselektroden typische Volumenausdehnung, was zu einer verbesserten Alterungsbeständigkeit führt. Als Beispiel hierfür sei die Kombination Kupfer plus Lithiumsulfat genannt. Einer dieser beiden Bestandteile oder aber auch beide können in nanokristalliner Form vorliegen.

Eine ganz besondere Elektrodenvariante ist erhältlich, wenn das Elektrodenmaterial (B) ein nicht mit Lithium reagierendes Metall ist und weiterhin ein Lithiumsalz enthält. Auch hier kann einer der beiden Bestandteile nanokristallin, der andere normalkristallin sein, es können aber auch beide in nanokristalliner Form vorliegen. Die Matrix (A) in dieser Variante wird dabei wie bereits oben beschrieben aus einer Kombination von Kunststoff mit einem Plastifizierer hergestellt, der anschließend wieder aus der pastösen Masse herausgelöst wird. In dieser Variante sollen allerdings die dabei entstehenden Kavitäten nicht bei einem späteren Laminieren

der elektrochemisch aktivierbaren Schichten unter Druck oder dgl. geschlossen werden; es ist vielmehr darauf zu achten, daß sie offen bleiben. In Kombination mit einem Lithiumsalz in der benachbarten Elektrolytschicht besitzt eine so zusammengesetzte Elektrode die Eigenschaft, Lithium reversibel in den entstandenen Kavitäten ein- und ausbauen zu können. Sie hat die Vorteile einer Interkalationselektrode, vermeidet jedoch deren Nachteile (z. B. die Volumenausdehnung) und hat aufgrund der großen inneren Oberfläche hervorragende elektrische Eigenschaften. Als Beispiel für ein nicht mit Lithium reagierendes Metall sei Nickel genannt.

Überraschenderweise hat sich auch gezeigt, daß die Einarbeitung eines Phasengemischs in die erfindungsgemäße pastöse Masse, bestehend aus  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$ , unabhängig von deren vorgesehenem elektrochemischem Verwendungszweck, zu einer Verbesserung der Plastizität der daraus erzeugten Elektroden oder Festelektrolyte führt. Voraussetzung hierfür ist, daß das Phasengemisch äußerst fein gemahlen ist. Die extrem geringen Korngrößen dürften die Ursache für eine verbesserte innere Gleitwirkung sein.

Unabhängig davon, ob die Festsubstanz (B) ein Elektrodenmaterial oder ein Elektrolytmaterial ist, kann es aus einem Lithiumionenleiter und einem oder mehreren weiteren Ionenleitern (Li, Cu, Ag, Mg, F, Cl, H) bestehen. Hiermit hergestellte Elektroden und Elektrolyt-Schichten weisen besonders günstige elektrochemische Eigenschaften wie Kapazität, Energiedichte, mechanische und elektrochemische Stabilität auf.

Die vorstehend beschriebenen Bestandteile, aus denen die erfindungsgemäße pastöse Masse hergestellt wird, können auf konventionelle Art und Weise vermischt werden, vorzugsweise durch heftiges Rühren oder Verkneten der Bestandteile. Gegebenenfalls werden das organische Polymer oder seine Vorstufen im Lösungs- oder Quellungsmittel vorgelöst oder vorgequollen, bevor die Komponente (B) zugegeben wird. In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung wird die Masse während des Mischvorgangs oder im Anschluß daran einer Ultraschallbehandlung unterzogen. Hierdurch werden die Festsubstanz (B) und gegebenenfalls der Leiter (C) stärker verdichtet, weil die Korngrößen durch Aufbrechen der Körner herabgesetzt werden. Dies verbessert die elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften der pastösen Massen. Man kann die für die Elektroden oder Elektrolyte vorgesehenen Materialien auch vor der Einarbeitung in die Masse einer solchen Ultraschallbehandlung unterziehen, um von vornherein die Korngrößen zu verringern.

Durch das Einbetten der Festsubstanzen (B) in die Matrix (A) entfällt das Sintern der Pulver der elektrochemisch aktivierbaren Substanzen bei hohen Temperaturen, wie es für "konventionelle" elektrochemische Bauelemente üblich ist. Ein solches Sintern würde keine pastöse Konsistenz der Ausgangssubstanzen liefern.

Die erfindungsgemäßen pastösen Massen eignen sich insbesondere für das Erzeugen von Dünnschicht-Batterien und anderen entsprechenden elektrochemischen Bauelementen wie z. B. elektrochromen Bauelementen. Bevorzugt handelt es sich um Bauelemente in der sogenannten "Dickschicht-Technologie". Die einzelnen Schichten dieser Elemente werden auch "Tapes" genannt. Hierfür werden einzelne elektrochemisch aktive bzw. aktivierbare Schichten in einer Dicke von etwa 10 µm bis etwa 1 bis 2 mm erzeugt, aufeinander aufgelegt und in innigen Kontakt gebracht. Der Fachmann wird die der Anwendung gemäße Dicke jeweils entsprechend auswählen. Bevorzugt sind Bereiche von etwa 10 µm bis 500 µm, ganz besonders bevorzugt ein Bereich von etwa 100 µm. Es ist erfindungsgemäß allerdings auch möglich, entsprechende Dünnschicht-Bauelemente herzu-



stellen (dieser Begriff umfaßt Dicken von vorzugsweise 100 nm bis zu einigen  $\mu\text{m}$ ). Diese Anwendung dürfte aber beschränkt sein, da entsprechende Bauelemente den gängigen Kapazitätsanforderungen in einer Vielzahl von Fällen nicht genügen dürften. Denkbar ist allerdings die Anwendung beispielsweise für Backup-Chips. Die vorliegende Erfindung umfaßt daher weiterhin selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende, elektrochemisch aktive bzw. aktivierbare Schichten, bevorzugt in den angegebenen Dicken, die aus den voranstehend beschriebenen pastösen Massen erzeugt werden können. Die Schichten sind vorzugsweise flexibel.

Zur Erzeugung sowohl der selbsttragenden Schichten (Folien, Tapes) auf der auf einem Substrat aufliegenden Schichten kann auf die üblichen, im Stand der Technik bekannten Verfahren zurückgegriffen werden, die für die entsprechenden Polymermaterialien der Matrix anwendbar sind. Die Verfestigung der pastösen Massen erfolgt dabei je nach Material beispielsweise durch Härten (von Harzen oder anderen Präkondensaten), durch Vernetzen von Präpolymerisaten oder linearen Polymerisaten, durch Abdampfen von Lösungsmittel oder auf ähnliche Art und Weise. Um selbsttragende Folien zu erhalten, kann beispielsweise eine geeignete pastöse Masse auf Kalandern in der geeigneten Dicke ausgeformt werden. Hier kann auf Standardtechnologie verwiesen werden. Selbsttragende Schichten können auch durch Auftragen der pastösen Masse auf ein Substrat und Abziehen der erzeugten Schicht nach ihrer Verfestigung gebildet werden. Voraussetzung ist dabei jeweils, daß das Produkt eine ausreichende Flexibilität besitzt. Die Beschichtung kann mit üblichen Pastenauftragsverfahren durchgeführt werden. Beispielfhaft sei hier das Aufstreichen, Auftrakteln, Aufspritzen, Spincoating und dergleichen genannt. Auch Drucktechniken sind möglich.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden vernetzbare Harzmassen (Präkondensate), wie weiter oben für die pastösen Massen beschrieben, eingesetzt und nach Ausformen der Schicht durch UV- oder Elektronenbestrahlung ausgehärtet. Eine Härtung kann natürlich auch thermisch oder chemisch (beispielsweise durch Eintauchen der erzeugten Schicht in ein entsprechendes Bad) bewirkt werden. Gegebenenfalls werden den Massen geeignete Initiatoren oder Beschleuniger oder dgl. für die jeweilige Vernetzung zugesetzt.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Schichtverbünde mit elektrochemischen Eigenschaften, wie insbesondere Akkumulatoren und andere Batterien oder elektrochrome Bauelemente, die durch eine entsprechende Abfolge der obengenannten Schichten gebildet werden oder diese umfassen.

Fig. 1 zeigt die Abfolge einer solchen Anordnung. Die Bezugsziffern bedeuten: Ableitelektrode 1, Zwischentape 2, Elektrode 3, Elektrolyt 4, Elektrode 5, Zwischentape 6 und Ableitelektrode 7. Näheres hierzu ist im nachfolgenden Text erläutert.

Für die Herstellung von Schichtverbünden können die einzelnen pastösen Massen Lage für Lage aufeinander mittels Pastenauftragsverfahren aufgebracht werden. Dabei kann entweder jede einzelne Lage für sich vernetzt oder von Lösungsmittel befreit oder auf sonstige Weise in die Schichtform gebracht werden; es kann aber auch eine Verfestigung der einzelnen Matrices durch Vernetzung oder Abdampfen des Lösungs- oder

Quellmittels oder dergleichen nach Beendigung des Auftragens aller benötigten Schichten vorgenommen werden. Letzteres ist beispielsweise dann vorteilhaft, wenn die einzelnen elektrochemisch aktivierbaren Schichten mit einem Druckverfahren aufgetragen werden, das analog zu einem

Vielfarbendruck erfolgt. Als Beispiel hierfür sei die Flexodruck-Technik erwähnt, mit deren Hilfe kontinuierlich mehrere Meter/Sekunde eines Substrats mit den erforderlichen elektrochemisch aktivierbaren Schichten bedruckt werden können.

Alternativ kann jede Schicht oder Folie einzeln in ihren endverfestigten Zustand überführt werden. Handelt es sich um selbsttragende Folien, so können die entsprechenden Bestandteile des zu bildenden Bauelementes anschließend durch Laminierung miteinander verbunden werden. Hierfür können konventionelle Laminiertechniken eingesetzt werden. Genannt sei hier beispielsweise das Extrusionsbeschichten, wobei die zweite Schicht durch Anpreßwalzen mit einer Trägerschicht verbunden wird, Kalandersbeschichten mit zwei oder drei Walzspalten, worin neben der pastösen Masse die Trägerbahn mit einläuft, oder Doublieren (Verbinden unter Druck und Gegendruck von bevorzugt erhitzten Walzen). Der Fachmann wird die entsprechenden Techniken ohne weiteres auffinden, die sich durch die Wahl der Matrices für die jeweiligen pastösen Massen ergeben oder anbieten.

Ein Preßvorgang während des Verbindens (Laminierens) der einzelnen Schichten kann häufig erwünscht sein, nicht nur zum besseren Verbinden (und damit dem Erzielen einer besseren Leitfähigkeit) der einzelnen Schichten, sondern beispielsweise auch, um möglicherweise vorhandene Kavitäten in den einzelnen Schichten zu beseitigen, die beispielsweise wie voranstehend beschrieben durch Auswaschen von Plastifizierer oder dergleichen erzeugt worden sind. Hierfür sind gängige Techniken anwendbar. Vorteilhaft kann eine Kaltverpressung (bei Temperaturen unter  $60^\circ\text{C}$ ) erfolgen, sofern die eingesetzten Materialien dies erlauben. Ein besonders guter Kontakt der einzelnen Schichten untereinander wird dadurch gewährleistet.

Die elektrochemischen Bauteile, die mit den erfindungsgemäßen pastösen Massen herstellbar sind, sind nicht beschränkt. Die nachstehend beschriebenen Ausgestaltungen sind daher nur als Beispiele oder besonders bevorzugte Ausgestaltungen zu verstehen.

So können wiederaufladbare elektrochemische Zellen in Dickschichttechnologie hergestellt werden, d. h. mit einzelnen, elektrochemisch aktivierbaren Schichten in einer Dicke von etwa  $10\ \mu\text{m}$  bis etwa 1 bis 2 mm und bevorzugt von etwa  $100\ \mu\text{m}$ . Wenn die elektrochemische Zelle auf der Lithiumtechnologie basieren soll, bieten sich als Festsubstanzen für die jeweiligen Elektroden bzw. Elektrolytschichten diejenigen Substanzen an, die bereits voranstehend hierfür aufgezählt sind. Dabei sind mindestens drei Schichten vorzusehen, nämlich eine solche, die als positive Elektrode fungiert, eine, die als Festkörperelektrolyt fungiert, und eine, die als negative Elektrode fungiert, d. h. die Schichten 3, 4 und 5 der Fig. 1.

Erfindungsgemäß hat sich herausgestellt, daß besonders vorteilhafte Stromdichten im Akkumulator erzielt werden, wenn gewisse Grenzbedingungen eingehalten werden. Die Stromdichte läßt sich bekanntlich durch den Widerstand des Elektrolyten einstellen. Ist sie zu hoch gewählt, so können die Elektroden durch Polarisierung langfristig zerstört werden; ist sie zu niedrig, so ist die Leistung des hergestellten Akkumulators nur für wenige Einsatzgebiete ausreichend. Die genannte Grenzbedingung liegt vorzugsweise bei  $1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ . Wenn beispielsweise ein Elektrolyt eine Leitfähigkeit von  $10^{-4}\ \text{S}/\text{cm}$  besitzt, so ist es besonders vorteilhaft, wenn die Elektrolytschicht etwa  $100\ \mu\text{m}$  dick ist. Eine Stromdichte von  $1\ \text{mA}/\text{cm}^2$  ruft dann nämlich einen durch den Widerstand bedingten Spannungsabfall von vernachlässigbarem 0,1 V hervor. Wenn die Leitfähigkeit des Elektrolyten dagegen beispielsweise  $10^{-5}\ \text{S}/\text{cm}$  beträgt, kann die

Dicke der Elektrolytschicht auf etwa 10 µm gesenkt werden. Es ist daher empfehlenswert, die Schichtdicke  $d$  im Verhältnis zur Leitfähigkeit  $\sigma$  und einem ionischen Widerstand ( $W$ ) und in Bezug auf die Fläche  $A$  so zu wählen, daß die folgende Formel erfüllt wird:

$$200 W < d / (\sigma_{\text{ion}} \cdot A)$$

Die genannte dreischichtige Zelle (oder jedes beliebige aridere elektrochemische Bauelement, bestehend aus positiver Elektrode/Elektrolyt/negativer Elektrode) kann zusätzlich mit Ableitelektroden (Schichten 1 und 7 der Fig. 1) versehen sein. Diese bestehen zweckmäßigerweise aus Folien der geeigneten Materialien (Materialien für Ableitelektroden, die in der Lithiumtechnologie verwendet werden können, sind weiter vorne beschrieben).

In einer speziellen Ausgestaltung der Erfindung wird zwischen die untere Ableitelektrode und die ihr benachbarte Elektrode sowie die obere Ableitelektrode und die ihr benachbarte Elektrode eine weitere dünne Kunststoffschicht ("Zwischentape", Schichten 2 und 6 der Fig. 1) eingearbeitet, die ebenfalls mit Hilfe einer pastösen Masse der vorliegenden Erfindung hergestellt sein kann. Diese dünne Kunststoffschicht sollte leitende, metallische Elemente oder Legierungen aus solchen Elementen enthalten, die geeignet sind, Elektronen vom jeweiligen Elektrodenmaterial auf die jeweilige Ableitelektrode zu transportieren. Beispiele hierfür sind die Elemente Gold, Platin, Rhodium und Kohlenstoff oder Legierungen aus diesen Elementen, wenn die Kunststoffschicht zwischen positiver Elektrode und zugehöriger Ableitelektrode angeordnet werden soll. Wenn sie zwischen negativer Elektrode und Ableitelektrode angeordnet werden soll, sind als Elemente Nickel, Eisen, Chrom, Titan, Molybdän, Wolfram, Vanadium, Mangan, Niob, Tantal, Kobalt oder Kohlenstoff zu nennen. Für die Konzentration und den Aufbau der pastösen Massen, aus denen diese Schichten gebildet werden, gilt das voranstehend für die Elektroden und Elektrolyte Gesagte selbstverständlich ebenfalls. Eine Ausgestaltung mit Ableitelektroden und Zwischentapes (siehe auch Fig. 1) besitzt, wenn sie z. B. in der erwähnten Lithiumtechnologie hergestellt ist, Lade- und Entladekurven, wie sie in Fig. 3 dargestellt sind.

Die guten Haftungseigenschaften nanokristalliner Materialien an nahezu allen Oberflächen können alternativ dazu genutzt werden, den elektrischen Kontakt zwischen den Ableitelektroden mit dem jeweiligen Elektrodenmaterial auf einfache Weise entscheidend zu verbessern. Dadurch kann die Anordnung des zuvor beschriebenen Zwischentapes in vorteilhafter Weise entfallen. Die Ableitelektroden werden in vielen Akkumulatorsystemen in Form von Netzelektroden etwa aus den Metallen Aluminium oder Kupfer realisiert. Deren Haftung an den Elektrodenmaterialien ist problematisch, deshalb sind umfangreiche Vorbehandlungen der Netze beschrieben worden, um deren Haftungsverhalten zu verbessern. Das Einstäuben/Beschichten der Netzelektroden mit nanokristallinem Kohlenstoff kann diese aufwendigen Verfahren ersetzen, da der nanokristalline Kohlenstoff aufgrund seiner guten Haftwirkung gut an den Netzelektroden haftet und somit eine gute Ankontaktierung an das Elektrodenmaterial beim Laminationsprozeß der Ableitelektrode an das Elektrodenmaterial gewährleistet.

Die elektrochemischen Bauelemente der vorliegenden Erfindung können beispielsweise in einem kunststoffbasierten Gehäuse versiegelt werden. Gegenüber Metallgehäusen wird hier das Gewicht vorteilhaft verringert; Vorteile ergeben sich weiterhin für die Energiedichte.

Der elektrochemische Schichtverbund (das elektrochemische Bauelement) kann auch zwischen zwei oder mehr Fo-

lien aus einem mit Wachs oder Paraffin beschichteten Kunststoff eingebettet werden. Diese Materialien wirken als Versiegelung und können zusätzlich aufgrund ihrer inhärenten Eigenschaften mechanischen Druck auf den Schichtverbund ausüben, wodurch in vorteilhafter Weise eine Kontaktverbesserung im Schichtverbund durch Preßwirkung erzielt wird.

Wenn das elektrochemische Bauelement wie vorstehend oder auf andere Weise versiegelt wird, kann man das Innere mit einem vorgegebenen Wasser-/Sauerstoff-Partialdruck beaufschlagen, der eine hohe elektrochemische Stabilität bewirkt. Dies läßt sich beispielsweise durch das Versiegeln des elektrochemischen Elementes in einer solchen Umgebung mit entsprechend eingestellten und gewählten Parametern bewirken.

Wenn, was bei manchen Ausgestaltungen der Fall sein kann, im Verlauf des Fertigungsprozesses Feuchtigkeit in den Folienverbund gelangt ist, die langfristig unerwünschte Folgen hat, so kann der Verbund vor dem Versiegeln in einem Gehäuse oder dgl. unter Vakuum gebracht und dabei ggf. einer erhöhten Temperatur ausgesetzt werden, um die Feuchtigkeit wieder auszutreiben.

In einer anderen Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung wird als Elektrolytschicht eine Schicht gewählt, die aus zwei miteinander laminierten Folien unterschiedlicher Zusammensetzung besteht, die jeweils an die Elektrode angepaßt sind, mit der sie Kontakt haben. Dies wirkt sich vorteilhaft auf die Stabilität der Phasengrenzen zwischen positiver Elektrode und Elektrolyt 1 sowie negativer Elektrode und Elektrolyt 2 aus. Als konkretes Beispiel für diese Ausgestaltung sei die Verwendung von Lithiumjodid als Elektrolytmaterial der ersten Schicht und  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  als Elektrolytmaterial der zweiten Schicht aus.

Als Beispiel für eine galvanische Zelle mit elektrochromen Eigenschaften sei eine Schichtenfolge genannt, die aus der folgenden Sequenz besteht:

Leiter 1/Y/MeX-Alkoholat/ $\text{WO}_3$ /Leiter 2.

In dieser Sequenz kann das Metall Me z. B. unter Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium ausgewählt werden, dessen Anion X z. B. unter den Halogeniden Chlorid, Bromid und Jodid. Der Leiter 1 kann z. B. ausgewählt sein unter Indium-Zinn-Oxid (ITO), Zink-Aluminium-Oxid ( $\text{Zn}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ ) und Silber. Der Leiter 2 kann z. B. ausgewählt sein unter Indium-Zinn-Oxid (ITO) und Zink-Aluminium-Oxid ( $\text{Zn}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ ).

Die erfindungsgemäßen Schichtfolgen der elektrochemischen Bauelemente können in beliebiger Form angeordnet werden. Beispielsweise können die flexiblen Schichtverbünde aufgerollt werden, wodurch eine besonders vorteilhafte Geometrie für kompakte Akkumulatoren erzielt wird. Bei kleinem Bauvolumen des Akkumulators ist hier eine sehr große batterieaktive Fläche vorhanden. Fig. 2 zeigt eine solche Ausgestaltung, wobei die Bezugszeichen 1 bis 7 die für Fig. 1 genannten Bedeutungen besitzen und Bezugszeichen 8 eine Isolatorschicht bezeichnet.

Nicht-selbsttragende Schichtverbünde können auch auf festen Untergründen wie Wänden zur integrierten Energiespeicherung aufgetragen werden (selbsttragende Folienverbünde können natürlich ebenfalls aufgebracht bzw. aufgeklebt werden). Hier können große Flächen ausgenutzt werden; ein eigener Raumbedarf für die Akkumulatoren ist nicht gegeben. Ein spezielles Beispiel für eine derartige Ausgestaltung ist die Integration von Schichtverbünden für Akkumulatoren in Substrate für Solarzellen. Hierdurch können autarke Energieversorgungseinheiten geschaffen werden. Schichtsequenzen für Akkumulatoren können auch auf



festen oder flexiblen Substraten aufgebracht werden, um in elektronischen Aufbauten der integrierten Energiespeicherung zu dienen.

Nachstehend sollen konkrete Beispiele die Erfindung näher erläutern.

#### Beispiel 1

Herstellung eines Gemischs von normalkristallinem und nanokristallinem Material

$\text{LiCl}$ ,  $\text{TiCl}_3$  sowie  $\text{AlCl}_3$  werden in Wasser gelöst. Als Elektrolytmaterial mit Standardkorngröße wird  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ , das in Wasser nur schwer löslich ist, hinzugefügt und in der Flüssigkeit in Bewegung gehalten. Wird in diese Lösung nun  $\text{Na}_3(\text{PO}_4)$  und Wasserstoffperoxid eingebracht, so kommt es nach längerem Rühren und/oder Temperaturerhöhung zur Oxidation des Titans in die Oxidationsstufe IV und zu einer Fällungsreaktion, bei der nanokristallines  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  als schwerlösliche Komponente ausfällt. Nach dem Filtern bzw. der Sedimentation entsteht so ein Gemenge aus normalkristallinem und nanokristallinem  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ , das dann auf verschiedene Weise als Ionenleiter weiterverarbeitet werden kann.

#### Beispiel 2

Herstellung eines Supercaps

- (a) 6 g aktivierter Kohlenstoff, 1,2 g Acetylenruß, 1,8 g PVDF/HFP und 0,6 g Ethylencarbonat werden in 60 g Aceton angesetzt. Die Mischung wird unter Rühren auf 100°C erhitzt, anschließend auf 50°C abgekühlt und bei dieser Temperatur etwa 4 h lang gerührt. Danach wird sie vorsichtig eingeengt, bis sie die gewünschte Konsistenz erreicht hat. Aus dieser pastösen Masse wird in üblicher Weise eine Elektrodenfolie gezogen.
- (b) 9 g des Materials aus Beispiel 1, 0,9 g Ethylencarbonat und 3,0 g PVDF/HFP werden in 40 g Aceton angesetzt. Die Mischung wird wie unter a) beschrieben behandelt. Aus der pastösen Masse wird eine Elektrolytfolie gezogen.
- (c) Zwei Kupferableitnetze werden mit je einer der gemäß a) hergestellten Elektrodenfolien laminiert. Die Elektrolytfolie gemäß b) wird zwischen die beiden, Folien gelegt, und alle Schichten werden zu einem Supercap laminiert.

#### Beispiel 3

Transparente Folie für Anwendungszwecke als elektrochromes Anzeigeelement (z. B. Display)

6 g nanokristallines  $\text{TiO}_2$ , 1,2 g Acetylen, 1,8 g PVDF/HFP und 0,6 g Ethylencarbonat werden in 60 g Aceton angesetzt. Die Mischung wird unter Rühren auf 100°C erhitzt, anschließend auf 50°C abgekühlt und bei dieser Temperatur etwa 4 h lang gerührt. Danach wird sie vorsichtig eingeengt, bis sie die gewünschte Konsistenz erreicht hat. Aus dieser pastösen Masse wird in üblicher Weise eine transparente Folie gezogen.

#### Beispiel 4 und 5

Beispiel 3 wurde mit der Maßgabe wiederholt, daß das Titandioxid durch die gleiche Menge nanokristallines  $\text{WO}_3$  oder  $\text{MoO}_3$  ersetzt wird. Die Eigenschaften der erhaltenen

Folie sind vergleichbar.

#### Beispiel 6

Herstellung einer Lithiumzelle

- a) Eine als positive Elektrode dienende Folie wurde nach der Rezeptur des Beispiels 2a hergestellt, worin jedoch der aktivierte Kohlenstoff durch 6 g nanokristallines  $\text{LiCoO}_2$  ersetzt war.
- b) Eine als negative Elektrode dienende Folie wurde nach derselben Rezeptur hergestellt, wobei der aktivierte Kohlenstoff jedoch gegen 6 g nanokristallines  $\text{SnO}$  ausgetauscht war.
- c) Eine Elektrolytfolie wurde in in Beispiel 2b beschrieben hergestellt.
- d) Die drei Folien wurden miteinander laminiert. Man erhält eine Lithiumzelle, in der die positive Elektrode bei Einlagerung von Lithium eine  $\text{Sn-Li}$ -Legierung sowie  $\text{Li}_2\text{O}$  bildet, wobei die Legierung selbst aufgrund der nanokristallinen Form des  $\text{SnO}$  in äußerst fein verteilter Form vorliegt.

#### Beispiel 7

Beispiel 6 wurde wiederholt, wobei jedoch anstelle von  $\text{SnO}$  Zinkoxid verwendet wird. Das Ergebnis ist vergleichbar.

#### Patentansprüche

1. In elektrochemischen Bauelementen verwendbare, pastöse Masse, umfassend
  - (A) 0–70 Gew.-% einer mindestens ein organisches Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere enthaltenden oder hieraus bestehenden Matrix und
  - (B) 30–100 Gew.-% eines elektrochemisch aktivierbaren, in der Matrix vorzugsweise nicht löslichen, anorganischen Materials in Form einer Festsubstanz, und zusätzlich ggf. ein Suspensionsmittel für (B),
 dadurch gekennzeichnet, daß das elektrochemisch aktivierbare Material zumindest teilweise ein nanokristallines Pulver ist, mit der Maßgabe, daß das Material (B) kein als Elektrodenmaterial verwendbares Material ist, wenn (A) nicht vorhanden ist.
2. Pastöse Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrochemisch aktivierbare Material nur zum Teil nanokristallin ist und mit dem übrigen elektrochemisch aktivierbaren Material chemisch identisch oder von diesem chemisch verschieden ist.
3. Pastöse Masse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an nanokristallinem Pulver mindestens 30 Gew.-%, bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, stärker bevorzugt mindestens 85 Gew.-% und am meisten bevorzugt mindestens 90 Gew.-% des elektrochemisch aktivierbaren Materials ausmacht.
4. Pastöse Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix (A) zusätzlich einen Plastifizierer enthält.
5. Pastöse Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung weiterhin nanokristallinen Kohlenstoff enthält.
6. Pastöse Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix (A) ein vernetzbares, flüssiges oder weiches Harz ist oder ein solches enthält.

7. Pastöse Masse nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz ausgewählt ist unter vernetzbaren Additionspolymeren und Kondensationsharzen, insbesondere Aminoplasten, Phenoplasten, Epoxidharzen, Polyestern, Polycarbamaten und Methylmethacrylat-Reaktionsharzen. 5

8. Pastöse Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Polymere der Matrix (A) ausgewählt ist unter natürlichen Polymeren und synthetischen Polymeren sowie Mischungen hiervon, insbesondere natürlichen und synthetischen Polysacchariden, Proteinen, Harzen, Wachsen und halogenierten und nichthalogenierten Kautschuken, Thermoplasten und Thermoelastomeren. 10

9. Pastöse Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrochemisch aktivierbare Material (B) ausgewählt ist unter Substanzen, die sich als positives Elektrodenmaterial eignen oder Substanzen, die sich als negatives Elektrodenmaterial eignen oder Substanzen, die sich als Festkörperelektrolyte eignen oder Substanzen, die sich als elektrochrom aktive Elektrodenmaterialien eignen oder Substanzen, die sich als ionische oder elektronische Zwischenleiter zwischen zwei in einem elektrochemischen Bauelement benachbart anordbaren solcher Substanzen oder Materialien eignen. 15 20 25

10. Pastöse Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin (B) ein Elektrodenmaterial ist und die Masse zusätzlich (C) Ruß und/oder Graphit, bevorzugt in einem Gewichtsanteil von 20–80% bezogen auf die Festsubstanz (B), enthält. 30

11. Pastöse Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 9, worin (B) ein Elektrodenmaterial ist und die Masse zusätzlich (C) ein Alkali- oder Erdalkalisalz enthält. 35

12. Selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende Schicht, umfassend eine heterogene Mischung aus

(A) 0–70 Gew.-% einer mindestens ein organisches Polymer enthaltenden oder hieraus bestehenden Matrix wie in einem der Ansprüche 1 bis 11 definiert und 40

(B) 30–100 Gew.-% eines elektrochemisch aktivierbaren, in der Matrix nicht löslichen, anorganischen Materials in Form einer Festsubstanz, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrochemisch aktivierbare Material zumindest teilweise ein nanokristallines Pulver ist, mit der Maßgabe, daß das Material (B) kein als Elektrodenmaterial verwendbares Material ist, wenn (A) nicht vorhanden ist. 45

13. Selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende Schicht nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht eine flexible Schicht ist. 50

14. Selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende Schicht nach einem der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrochemisch aktivierbare Material ein Festelektrolyt ist und die Schicht eine Dicke (d) aufweist, die der folgenden Gleichung gehorcht: 55

$$200 \hat{U} < d / (\hat{D}_{\text{ion}} \cdot A). \quad 60$$

15. Selbsttragender oder auf einem Substrat aufliegender Schichtverbund mit elektrochemischen Eigenschaften, der mindestens zwei als Elektrode fungierende und eine als Elektrolyt fungierende Schichten aufweist, von denen mindestens eine Schicht eine heterogene Mischung aus 65

(A) 0–70 Gew.-% einer mindestens ein organi-

sches Polymer enthaltenden oder hieraus bestehenden Matrix wie in einem der Ansprüche 1–12 definiert und

(B) 30–100 Gew.-% eines elektrochemisch aktivierbaren, in der Matrix nicht vorzugsweise löslichen, anorganischen Materials in Form einer Festsubstanz umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrochemisch aktivierbare Material zumindest teilweise ein nanokristallines Pulver ist, mit der Maßgabe, daß in solchen Schichtverbünden, in denen die als Elektrolyt fungierende Schicht nicht den in diesem Anspruch vorgenannten Bedingungen gehorcht, eine oder beide der als Elektrode fungierenden Schichten nicht frei vom Bestandteil (A) sein dürfen.

16. Selbsttragender oder auf einem Substrat aufliegender Schichtverbund nach Anspruch 15, worin die beiden Elektroden eine positive und eine negative Elektrode sind oder worin sie gleichgerichtete Elektroden sind.

17. Schichtverbund mit elektrochemischen Eigenschaften nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich auf der Schicht mit positivem Elektrodenmaterial eine als untere Ableitelektrode dienende Schicht und auf der Schicht mit negativem Elektrodenmaterial eine als obere Ableitelektrode dienende Schicht aufgebracht ist.

18. Schichtverbund mit elektrochemischen Eigenschaften nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der als untere Ableitelektrode dienenden Schicht und der Schicht mit positiven Elektrodenmaterial und/oder zwischen der als obere Ableitelektrode dienenden Schicht und der Schicht mit negativem Elektrodenmaterial nanokristalliner Kohlenstoff vorhanden ist.

19. Wiederaufladbare, elektrochemische Zelle in Dickschichttechnologie, umfassend einen Schichtverbund mit elektrochemischen Eigenschaften nach einem der Ansprüche 15 bis 18.

20. Wiederaufladbare, elektrochemische Zelle nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Schichtverbund aus eng aufgerollten Schichten besteht.

21. Verfahren zum Herstellen einer pastösen Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere mit einem Lösungs- oder Quellmittel für das Polymere, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere und dem elektrochemisch aktivierbaren Material (B) zusammengegeben und innig vermischt wird.

22. Verfahren zum Herstellen einer pastösen Masse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein vernetzbares Präpolymerisat mit einem elektrochemisch aktivierbaren Material (B) zusammengegeben und innig vermischt wird.

23. Verfahren zum Herstellen einer pastösen Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere mit einem Plastifizierungsmittel und einem elektrochemisch aktivierbaren Material (B) zusammengegeben und innig vermischt werden, anschließend ein Lösungsmittel zugegeben wird, in dem sich hauptsächlich der Plastifizierer löst, und schließlich der in dem Lösungsmittel gelöste Plastifizierer aus der Masse tierausgewaschen und die Masse ggf. vom Lösungsmittel befreit wird.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrochemisch akti-

vierbare Material (B) dadurch hergestellt wurde, daß  
normalkristallines Material in einer dieses Material  
nicht lösenden Flüssigkeit suspendiert wird und Salz(e)  
der für das nanokristalline Material vorgesehenen Kat-  
ionen zugesetzt werden, die in dieser Flüssigkeit lös- 5  
lich ist/sind, sodann das oder die für das nanokristalline  
Material vorgesehenen Anion(en) in Form von  
Salz(en) zugesetzt werden, das/die sich ebenfalls in der  
Flüssigkeit löst/lösen, wobei die genannten Kationen  
und Anionen derart ausgewählt wurden, daß das nano- 10  
kristalline Material auspräzipitiert, und schließlich die  
Flüssigkeit im wesentlichen entfernt wird.

25. Verfahren zum Herstellen einer selbsttragenden  
oder aufliegenden Schicht nach einem der Ansprüche  
13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß als pastöse 15  
Masse eine solche eingesetzt wird, deren Matrix (A)  
aus einem vernetzbaren Polymeren oder Präpolymeren  
besteht und die aus dieser pastösen Masse erzeugte  
Schicht anschließend einer Vernetzung der Polymer-  
komponente unterzogen wird, die photochemisch, 20  
durch Elektronenstrahlen oder durch Wärme oder  
durch Eintauchen der Schicht in ein chemisches Ver-  
netzungsmittel bewirkt wird.

26. Verfahren zum Herstellen einer selbsttragenden  
oder aufliegenden Schicht nach Anspruch 25, worin die 25  
Matrix (A) aus einem Herz besteht und die gebildete  
Schicht mit Hilfe von UV- oder Elektronenbestrahlung  
ausgehärtet wird.

27. Verfahren zum Herstellen eines Schichtverbundes  
nach einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekenn- 30  
zeichnet, daß die jeweils für eine Schicht vorgesehenen  
pastösen Massen nacheinander mit Hilfe eines Pasten-  
auftragsverfahrens, besonders bevorzugt mit Hilfe ei-  
nes Druckverfahrens, auf einem Substrat aufgebracht  
werden und die Schichten anschließend in ihren end- 35  
verfestigten Zustand gebracht werden.

---

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

---

40

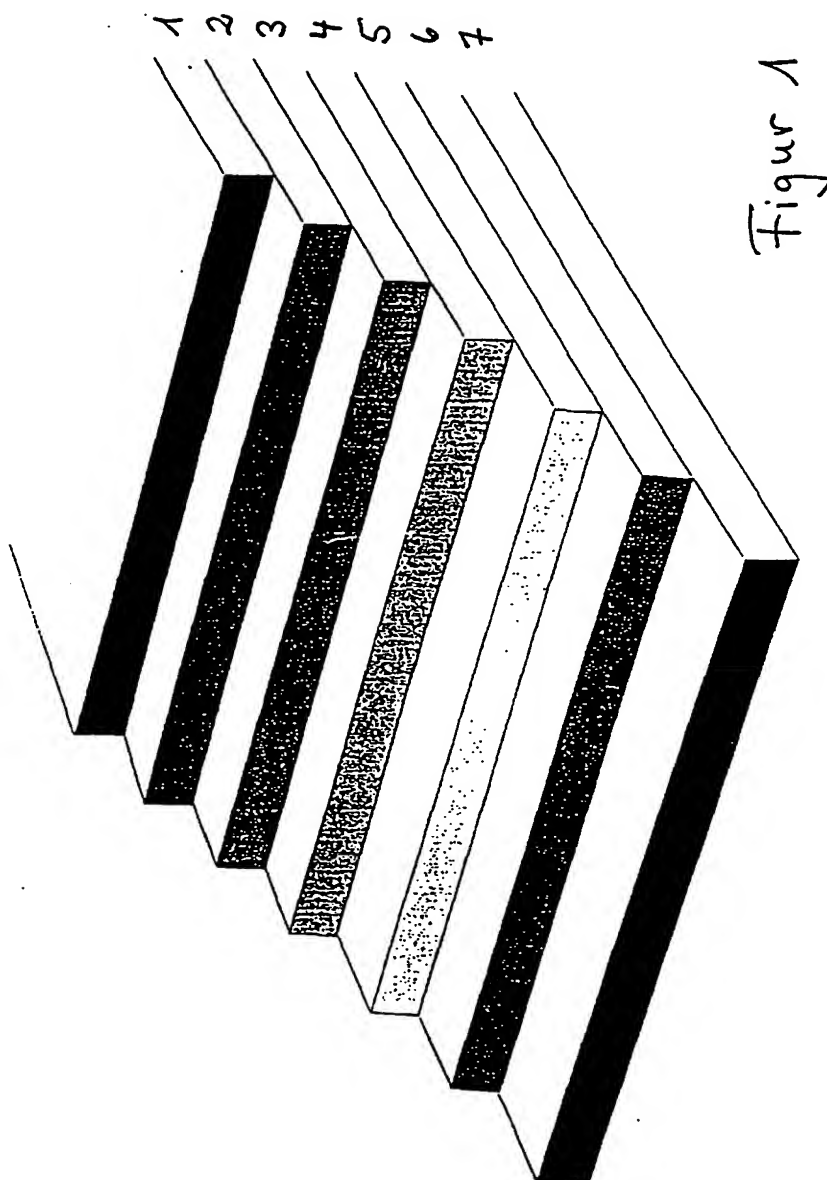
45

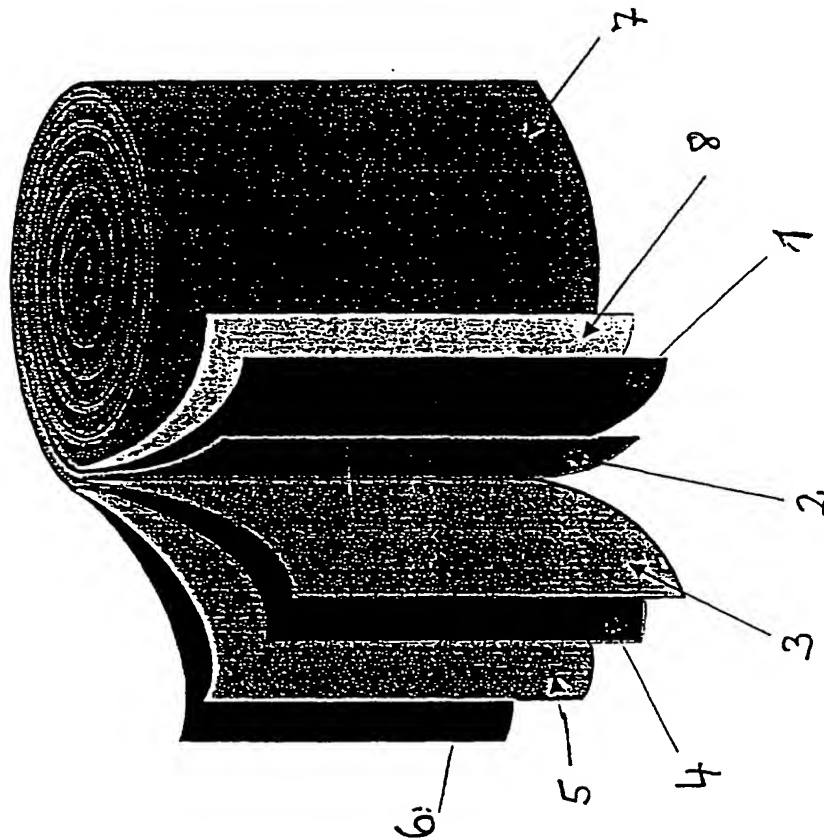
50

55

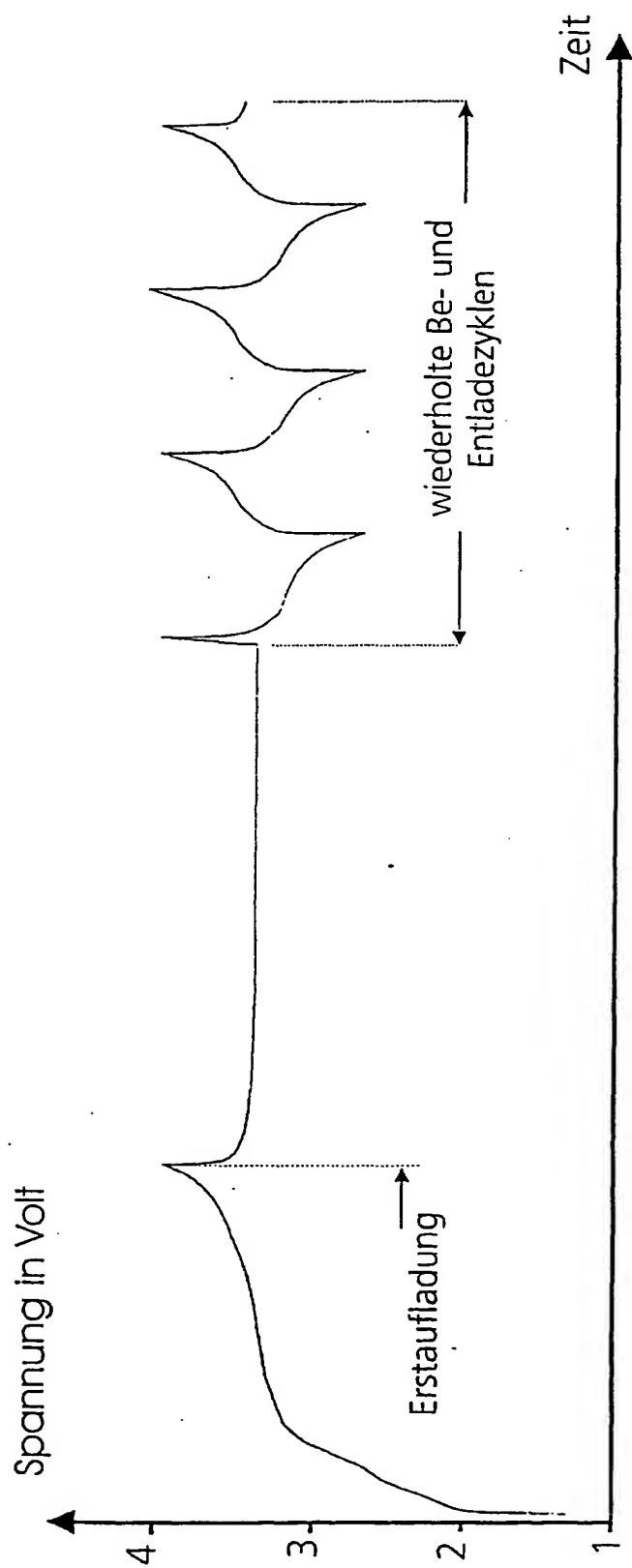
60

65





Figur 2



Figur 3